

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: 88121074.4

⑩ Int. Cl.⁴: **C08F 4/32 , C09D 3/74**

⑳ Anmeldetag: 16.12.88

⑳ Priorität: 19.12.87 DE 3743198

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.06.89 Patentblatt 89/26

㉒ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

㉓ Anmelder: Herberts Gesellschaft mit
beschränkter Haftung
Christbusch 25
D-5600 Wuppertal 2(DE)

㉔ Erfinder: Ritter, Helmut, Prof.Dr.Dipl.-Chem.
Rotdornweg 37
D-5600 Wuppertal 1(DE)

㉕ Vertreter: Türk, Gille, Hrabal
Bruckner Strasse 20
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

㉖ Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von radikalisch polymerisierbaren, in wässrigen Systemen gelösten oder dispergierten Monomeren unter Verwendung eines Radikalinitiators.

㉗ Die Initiierung der Polymerisation oder Copolymerisation radikalisch polymerisierbarer Monomere erfolgt bisher unter Verwendung verschiedener Peroxide, deren Lagerung gefährlich sein kann; außerdem muß die Initiierung unter Ausschluß von Luftsauerstoff erfolgen. Das neue Verfahren soll ungefährlich und in Anwesenheit von Sauerstoff durchführbar sein.

Die Polymerisation oder Copolymerisation erfolgt in wässrigen, gegebenenfalls lösungsmittelhaltigen Systemen unter Verwendung eines Radikalinitiators der in dem Polymerisationssystem in situ durch Zusatz eines Peroxid erzeugenden Enzyms und eines oder mehrerer Enzymsubstrate in Gegenwart von Sauerstoff und Zersetzung des dabei erzeugten Peroxids unter Radikalbildung hergestellt wird.

Herstellung von Beschichtungen.

EP 0 321 872 A2

Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von radikalisch polymerisierbaren, in wäßrigen Systemen gelösten oder dispergierten Monomeren unter Verwendung eines Radikalinitiators.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von radikalisch polymerisierbaren, in wäßrigen Systemen gelösten oder dispergierten (insbesondere emulgierten) Monomeren unter Verwendung eines Peroxid erzeugenden Enzyms zur Bildung des Radikalinitiators in situ.

Die Initiierung der radikalischen Polymerisation erfolgt üblicherweise durch Verwendung von verschiedenen Peroxid-Derivaten, thermolabilen Azoverbindungen und Photoinitiatoren. Ausführlich beschrieben werden die Initiatoren z.B. in Houben Weyl (Bd. 14/1. 1961). Zur Beschleunigung der Startreaktionen werden die Peroxide in Kombination mit geeigneten Reduktionsmitteln, wie Metallsalze oder Amine, eingesetzt.

Obwohl die bisher bekannten Peroxid-Initiatorsysteme gute Ergebnisse liefern, bestehen dennoch einige Nachteile, deren Beseitigung wünschenswert ist. So ist bei der Herstellung und Lagerung von Peroxid-Initiatoren auf die Explosionsgefahr zu achten, wobei entsprechende Vorsichtsmaßnahmen einzuhalten sind. Anorganische Peroxide müssen ebenfalls von organischen Verbindungen getrennt gelagert werden, da ein Kontakt zu gefährlichen Reaktionen führen kann. Ein weiterer Nachteil für die bekannten Initiatorsysteme ist die Notwendigkeit der Verwendung von Inertgas oder entsprechend hoher Initiatormengen zur Beseitigung des störenden Luftsauerstoffs.

In der EP 126 394 werden aromatische Hydroxy- und Aminoverbindungen, die eine Wasserlöslichkeit von mindestens 0.01 mg/l haben, durch Zusatz von Peroxidasen und von äquimolaren Mengen Wasserstoffperoxid zu entsprechenden Oligomeren oxidiert, wie es auch von J.S. Dordick, Michael A. Marletta und Alexander M. Klibanov, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 30 (1987, S. 32, Spalte 1, Zeile 25-32) beschrieben wird. Die Peroxidase erzeugt aus dem Wasserstoffperoxid molekularen Sauerstoff, jedoch keine Radikale. Verbindungen dieser Art sind für die Herstellung von nichtvergilbenden Polymeren mit hohem Molekulargewicht nicht geeignet. T. Ouchi und Mitarbeiter beschreiben im Polymer Journal, Vol. 13 (1981), Nr. 1, Seite 7-12 und Journal Macromol. Sci. - Chem., A 12 (10) (1978, S. 1523-1547) Vinylpolymerisationen mit speziellen Enzymen, die keine Peroxid erzeugenden Enzyme sind, die mit Kupfer-II-Ionen und Harnstoffverbindungen bei Temperaturen von ca. 85 °C aktiviert werden, jedoch keinen hohen Umsatzgrad erreichen und gefahrlos in Anwesenheit von Sauerstoff eingesetzt werden können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Initiatorsystem bereitzustellen, das die genannten Nachteile der bisherigen Initiatorsysteme nicht beinhaltet und gefahrlos in Anwesenheit von Sauerstoff eingesetzt werden kann.

Die Aufgabe wurde überraschend dadurch gelöst, daß man als Initiatorsystem ein geeignetes Peroxid erzeugendes Enzym mit einem oder mehreren Substraten verwendet, und das gebildete Peroxid beispielsweise mit einem Reduktionsmittel zersetzt.

Im Sinne der Erfindung geeignete Enzyme sind solche, die mit einem geeigneten, eine CHOH-Gruppe enthaltenden Substrat durch Reaktion mit Sauerstoff, besonders Luftsauerstoff, Peroxid, bevorzugt Wasserstoffperoxid bilden. Geeignete Enzyme sind Oxidasen wie beispielsweise Lactatoxidase, Galactoseoxidase, L-2-Hydroxysäureoxidase, Glucoseoxidase, Glycolatoxidase, Hexoseoxidase, L-Gulonolactonoxidase, L-Sorboseoxidase oder Pyridoxal-4-oxidase. Die Enzyme werden allein oder im Gemisch erfindungsgemäß in Kombination mit einem jeweils für das Enzym geeigneten Substrat eingesetzt.

Als Substrate sind beispielsweise Substanzen aus den folgenden Gruppen geeignet:

- a) Hydroxysäuren, wie Hydroxyessigsäure, Milchsäure oder Hydroxybuttersäure;
- b) Zucker und Zuckerderivate, wie Galactose, Glucose, Glycoside, acetylierte Glucose oder Galactose, Disaccharide, Trisaccharide, Polysaccharide, Sorbit, Glycolat, L-Gulono- γ -lacton, L-Sorbose oder Pyridoxal;
- c) Aminosäuren, wie Glycin, Alanin, Methionin, Lysin oder Cystein, ferner Peptide oder Glycoproteine.

Ein weiteres verwendbares Enzym ist Alkoholoxidase. Diese wird insbesondere mit Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Allylalkohol, Benzylalkohol, Ethylenglycol oder Butylglycol eingesetzt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird durch Zusatz von Enzym und Enzymsubstrat zu dem zu polymerisierenden System in Gegenwart von Luftsauerstoff ein Peroxid, insbesondere Wasserstoffperoxid, gebildet. Um dieses Peroxid als Radikalinitiator ausnutzen zu können, wird nach dessen Bildung ein geeigneter radikalischer Zerfall eingeleitet. Dies ist beispielsweise möglich durch den Zusatz wirksamer Mengen von Reduktionsmitteln. Geeignete Beispiele hierfür sind:

- a) wasserlösliche Metallsalze in ihren niedrigen Wertigkeitsstufen, wie Eisen-II- oder Kobalt-II- oder Kupfer-I-Salze, z.B. Eisen-II-chlorid,
- b) reduzierende Stickstoffverbindungen wie Hydroxylamin, Hydrazin und ihre Derivate, wie z.B. Natriumhydrazomethandisulfonat, aber auch Amine wie beispielsweise N,N-Diethylanilin, N,N-Dimethylanilin, N-Phenyldiethanolamin oder Trihexylamin,
- c) Schwefel enthaltende Verbindungen wie beispielsweise Schwefeldioxid, Sulfit, Hydrogensulfit, Disulfit, Dithionit, Thiosulfat, Sulfoxylat, Formamidinsulfinsäure, Schwefelwasserstoff, Merkaptane, Thiophenole und ihre Salze, aber auch Na-Hypophosphit,
- d) organische reduzierende Verbindungen wie solche mit der Endiol-Gruppierung, beispielsweise Ascorbinsäure, Dihydroxymaleinsäure, aber auch organische Sulfinsäuren.

Die Vinylpolymerisation findet bevorzugt in wässriger Lösung oder in einer Dispersion, z.B. in einer Emulsion (Öl in Wasser oder Wasser in Öl) statt; Bevorzugt ist die Emulsion Öl in Wasser. Als Lösemittel wird vorzugsweise Wasser verwendet, das gegebenenfalls noch ein organisches, in Wasser lösliches Lösemittel, wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, in Wasser lösliche Alkohole oder Alkoholether wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonoethylether, Diethylenglykoldimethylether oder Aceton enthalten kann.

Als ethylenisch ungesättigte Monomere kommen praktisch alle radikalisch polymerisierbaren Monomeren in Frage, wobei jedoch die üblichen Einschränkungen für Copolymerisationen gelten, die durch das Q- und e-Schema nach Alfrey und Price bzw. die Copolymerisationsparameter vorgegeben sind (vgl. z.B. Brandrup und Immergut, Polymer Handbook, 2nd Edition, John Wiley und Sons, New York, 1975).

Bevorzugt werden solche ungesättigten Verbindungen, z.B. Acrylverbindungen, deren Löslichkeit in Wasser mindestens 0,1 g pro 100 g Wasser, bevorzugt mindestens 1 g pro 100 g Wasser allein oder im Gemisch beträgt. Monomere mit schlechterer Wasserlöslichkeit werden bevorzugt im Gemisch mit wasserlöslichen Monomeren oder unter Zusatz von anionischen, kationischen oder nichtionischen Emulgatoren eingesetzt. Geeignete ungesättigte Vinylverbindungen sind beispielsweise

a) α , β -ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure,

b) α , β -ungesättigte Carbonsäureamide wie Maleindiamid, Maleinsäuremonoamid, Fumarsäurediamid, Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, Itaconsäureamid und deren Umsetzungsprodukte mit Formaldehyd, gegebenenfalls auch die entsprechenden Ether mit niedrigen Monoalkoholen, wie z.B. Methanol, aber auch Diacetonacrylamid- oder Methylacrylamidoglykolmethylether, sowie cyclische Imide, wie Maleinimid und N-substituierte Maleinimide, z.B. N-Phenyl-maleinimid,

c) einpolymerisierbare, hydroxylgruppenhaltige Monomere die außer einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Gruppe noch mindestens eine Hydroxygruppe an einem Kohlenwasserstoffgerüst enthalten. Es sind hauptsächlich ungesättigte Veresterungsprodukte der allgemeinen Formel

$$R''-CH=CR'-X-R''$$

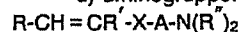
worin $R' = -H$ oder $-C_nH_{2n+1}$;

$R'' = R'$ oder $-CXC_nH_{2n+1}$, $R'' =$ eine lineare oder verzweigte C_{1-6} -Alkylgruppe mit 1 - 3 OH-Gruppen, und $X = -COO-$ oder $-CONH-$,

wobei $n = 1$ bis 6, bevorzugt 1 ist.

Besonders geeignet sind (Meth)acrylsäure-hydroxyalkylester wie β -Hydroxyethylacrylat, β -Hydroxypropylmethacrylat, 1,4-Butandiol-4-monoacrylat, Propylenglykolmonoacrylat, 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, Pentaerythrit-monomethacrylat, Polypropylenglykol-monoacrylat oder auch Fumarsäure-dihydroxyalkylester, deren lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthält. Es können jedoch auch N-Hydroxyalkyl(meth)acrylamide oder N-Hydroxyalkyl-fumarsäuremono- oder -diamide, wie N-Hydroxyethyl-acrylamid oder N-(2-Hydroxypropyl)methacrylamid eingesetzt werden. Besonders elastische Eigenschaften sind beim Einsatz eines Reaktionsprodukts von Hydroxyalkyl-(meth)acrylat mit ϵ -Caprolacton zu erhalten.

d) aminogruppenhaltige Monomere werden Monomere der allgemeinen Formel

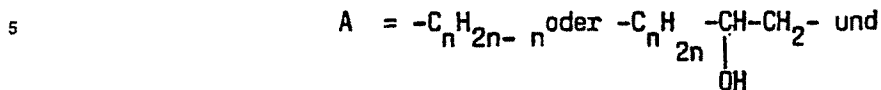


wobei

$R = -R'$ oder $-X-C_nH_{2n+1}$

$R' = -H$ oder $-C_nH_{2n+1}$

$R'' = -R', -C_nH_{2n}OH$ und/oder $-C_nH_2 \overset{\text{N}}{\underset{\text{R}_2}{\text{N}}}$
 $X = -COO-, -CONH-,$



$n = 1$ bis 8, bevorzugt 1 bis 3 bedeuten.

10 Beispiele für ungesättigte N-gruppenhaltige Monomere sind N-Dialkyl- oder N-Monoalkyl-aminoalkyl(meth)-acrylate wie beispielsweise N-Diethylaminoethylmethacrylat oder N-tert-Butylaminoethylacrylat oder die entsprechenden N-Alkanol-Verbindungen, N-Dialkyl- oder N-Monoalkylaminoalkyl(meth)acrylamid, wie beispielsweise N-Dimethylaminoethylacrylamid oder die entsprechenden N-Alkanol-Verbindungen und/oder Vinylgruppen enthaltende heterocyclische Verbindungen mit einem oder mehreren basischen Stickstoffatomen wie beispielsweise N-Vinylimidazol.

15 e) radikalisch polymerisierbare Monomere, die keine weiteren reaktiven Gruppen enthalten, deren Auswahl nach den mechanischen Eigenschaften des Films und der Verträglichkeit der dabei eingesetzten Harzkomination erfolgen kann. Es werden Acrylsäure-alkylester, Methacrylsäure-alkylester, Maleinsäure- und/oder Fumarsäuredialkylester eingesetzt, wobei die Alkylreste aus 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bestehen und in linearer oder verzweigter aliphatischer Kette und/oder als cycloaliphatischer und/oder (alkyl)-aromatischer Rest angeordnet sind. "Harte" Monomere mit einer hohen Glasübergangstemperatur als Polymere sind beispielsweise Monomere vom Vinylaromatentyp wie Styrol, α -substituierte Styrole wie α -Methylstyrol, o-, m- und p-Alkylstyrole wie Vinyltoluol oder p-tert-Butylstyrol, halogenierte Vinylbenzole, wie o- oder p-Chlorstyrol, Methacrylsäureester mit kurzer Kette, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornyl-methacrylat, Dihydrodicyclopentadienyl-methacrylat, (Meth)acrylamid und/oder auch (Meth)acrylnitril. "Weiche" Monomere sind dagegen Acrylsäureester mit einer langen Alkoholkette wie n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und/oder Laurylacrylat. Es können auch ungesättigte Ether, wie Ethoxyethylmethacrylat oder Tetrahydrofurfurylacrylat eingesetzt werden.

Monomere vom Vinylestertyp, vorzugsweise Vinylester α -verzweigter Monocarbonsäuren, besonders der Versäurevinylester oder auch N-Vinylpyrrolidon können auch einpolymerisiert werden, wenn geeignete Reaktionsbedingungen und Reaktionscomonomere ausgewählt werden.

35 Die Vinylmonomeren können für sich alleine verwendet werden oder aber auch kombiniert zur Herstellung von Copolymeren eingesetzt werden. Darüber hinaus können auch gegebenenfalls bifunktionelle Comonomere wie Methylen-bis-acrylamid oder Oligoethylenglykol-bis-acrylamid als Vernetzer in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1-5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, verwendet werden.

40 Die zu polymerisierenden Monomeren werden mit der katalytischen Menge des Enzyms und der erforderlichen Menge des jeweiligen Enzymsubstrats gegebenenfalls unter Rühren gut vermischt. Katalytische Enzymmengen werden so niedrig wie möglich gewählt. Die untere Grenze liegt bei 1 Unit pro 10g Monomer. Bevorzugt ausgewählte Konzentrationen liegen zwischen 50 Units und 1000 Units pro 10 g. Eine Enzymeinheit (Unit) ist die Menge an Enzym, die die Umsetzung eines Mikromols Substrat pro Minute unter Standardbedingungen (z.B. für Glucoseoxidase 25 °C und pH-Wert 7) katalysiert. Die Substratmenge hängt von dem jeweiligen Enzym und der speziellen Natur des Substrats ab. Im allgemeinen werden etwa 0,2 bis 15 Gew.-% Enzymsubstrat, bezogen auf die Monomere, bevorzugt etwa 0,5 bis 10 Gew.-% eingesetzt. Um die für die Polymerisationsreaktion notwendige Menge an Wasserstoffperoxid zu bilden, muß bei Temperaturen von 5-60 °C, bevorzugt 20-40 °C bei niedriger Enzymkonzentration längere Zeit Sauerstoff in das Reaktionsgut eingebracht werden. Die Monomerenkonzentration in den Lösungen bzw. Emulsionen beträgt vorzugsweise bis zu 60 Gew.-%, bevorzugt 10-50 Gew.-% oder besonders bevorzugt 25-40 Gew.-%.

Die Monomeren können wahlweise sowohl während oder nach abgeschlossener enzymatischer Reaktion zugesetzt werden, wobei darauf zu achten ist, daß der pH-Wert sich nicht verändert.

55 Die Polymerisation setzt ein, wenn nach Zugabe von Enzym und Enzymsubstrat die Reaktion durch Reduktionsmittel allein oder in Mischung beschleunigt wird. Das Reduktionsmittel kann unmittelbar zusammen mit Enzym und Enzymsubstrat in das Reaktionsmedium eingemischt werden oder vorteilhafterweise nach dem Einmischen von Enzym und Enzymsubstrat zugesetzt werden. Hierzu verwendet man beispielsweise eine Lösung des Reduktionsmittels in dem Reaktionsmedium oder einem Bestandteil desselben. Um

inen Überzug zu erzielen, ist es auch möglich, eine Lösung des Reduktionsmittels auf die zu polymerisierende flüssige Schicht aufzusprühen.

Die zu verwendende Menge des Reduktionsmittels hängt von dessen Natur ab. Sie muß das in dem Reaktionsmedium gebildete Peroxid, z.B. Wasserstoffperoxid, wirksam unter Radikalbildung zersetzen. Die Konzentration beträgt etwa 0,001 bis zu 10 Gew.-% bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%. Es wird eine möglichst niedrige Menge angestrebt. Die Reaktionsmasse härtet je nach Konzentration nach Zusatz des Reduktionsmittels im allgemeinen innerhalb weniger Sekunden bis zu mehreren Stunden bei Raumtemperatur aus.

In dem Reaktionsgemisch können außerdem noch weitere Additive vorhanden sein. Geeignete Additive im Sinne der vorliegenden Erfindung sind UV-Schutzmittel, Farbstoffe, anorganische oder organische Pigmente, Silikonöle, Tenside, Fungizide, Bakterizide, Füllstoffe, wie Kreide, Kaolin, Silikate, Ruß oder Metallpartikel.

Die gebildeten Polymerisate, z.B. Überzüge, können, insbesondere wenn von Vinylmonomeren mit weiteren vernetzbaren/kondensierbaren oder polymerisierbaren Gruppen ausgegangen wurde, weiter gehärtet werden, z.B. durch Temperaturerhöhung oder Einbrennen von z.B. N-Methylolacrylamid.

Die radikalische Vinylpolymerisation nach Herstellung des Initiators unter enzymatischer Beteiligung kann erfindungsgemäß zum Beschichten von metallischen oder nichtmetallischen Körpern vorzugsweise verwendet werden; weitere Anwendungsbereiche sind die Bereitstellung von Mikrogelen für die Anstrichmittelindustrie oder Gelmassen für den Dentalbereich, zur Herstellung von Formmassen oder Abdrücken, z.B. von archäologischen Funden oder biologischen Präparaten, zur Herstellung von Kunstgegenständen und zur Bereitstellung von Nährböden für die Kultivierung von Mikroorganismen, wie Bakterien und Pilzen.

Die erfindungsgemäße initiierte Polymerisation weist den Vorteil auf, daß sie durch Anwesenheit von Luftsauerstoff bei niedrigen Temperaturen angeregt wird und den Einsatz gefährlicher und umweltschädlicher Initiatoren vermeidet.

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert.

Als Glucose wurde jeweils D Glucose eingesetzt.

Beispiel 1:

2,4 g Acrylamid und 0,3 g Glucose werden in 10 ml Wasser gelöst, anschließend mit 14 mg Glucoseoxidase versetzt und 10 min. gerührt. Schließlich werden der Reaktionsmischung bei 20 °C 100 mg FeCl₂ zugefügt und das resultierende Polymer wird nach 15 min. aus Aceton gefällt. Ausbeute an Polyacrylamid : 40 %.

Beispiel 2:

3,8 g 2-Hydroxyethylacrylat und 0,3 g Glucose werden in 10 ml Wasser gelöst, mit 14 mg Glucoseoxidase versetzt und bei 20 °C 15 min. gerührt. Nach Zugabe von 100 mg FeCl₂ beginnt sofort eine starke Viskositätszunahme. Nach 15 minütiger Polymerisationszeit wird das vernetzte Polymer durch Waschen mit Aceton isoliert. Ausbeute an Polyhydroxyethylacrylat : 55 %.

Beispiel 3:

1,7 g Acrylamid und 1,6 g 2-Dimethylaminoethylmethacrylat werden in 10 ml Wasser gelöst, mit 0,3 g Glucose und 14 mg Glucoseoxidase versetzt und bei 20 °C 15 min. gerührt. Danach werden 100 mg FeCl₂ zugegeben und das Copolymer wird nach 24 Stdn. aus Aceton gefällt. Ausbeute an Copolymer : 30 %.

Beispiel 4:

10 ml Wasser werden bei Raumtemperatur (22 °C) mit den nachstehend angegebenen Monomeren, 300 mg Glucose und 14 mg (ca. 500 Units) Glucoseoxidase versetzt und 5 min. gerührt. Dann werden 100 mg FeCl₂ zugesetzt. Das Polymer wird nach 15 min. in Methanol gefällt und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

| Monomer (jeweils 0,033 mol) | | Ausbeute |
|---|--------|----------|
| Acrylamid | 2,4 g | 37,5 % |
| 2-Hydroxyethylacrylat | 3,82 g | 55 % |
| 2-Dimethylamino-ethyl-methacrylat | 5,19 g | 11 % |
| Acrylamid/2-Dimethylaminoethyl-methacrylat im Verhältnis: | | |
| 9 : 1 | | 4 % |
| 8 : 2 | | 9 % |
| 7 : 3 | | 28 % |

Beispiel 5-15

Analog zu den Beispielen 1-4 wurden die in der Tabelle VIII angegebenen Monomeren und Monomerenmischungen polymerisiert, bzw. copolymerisiert. In den Beispielen 5 bis 12 erhielt man Homopolymerisierte, in den Beispielen 13 bis 15 Copolymerisate.

Vergleichsversuch:

Es wurde wie im Beispiel 2 gearbeitet, anstelle von 100 mg FeCl_2 wurden jedoch 85 mg $\text{CuCl}_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$ zugesetzt. Es wurde kein polymeres Produkt erhalten.

Beispiel 16:

3,8 g (0,033 mol) Acrylsäure- 2-hydroxyethylester werden mit 10 ml Wasser, 0,3 g Glucose und den in der Tabelle I angegebenen Mengen D-Glucoseoxidase versetzt. Nach 10 min. "Vorlauf" werden die nachstehenden Mengen FeCl_2 zum Reaktionsgemisch gegeben. 10 min. später wird das gelierte Produkt mit 250 ml Aceton versetzt, um Wasser und eventuell vorhandenes Monomer auszuwaschen. Unter Vorlaufzeit versteht man die für die H_2O_2 -Bildung notwendige Zeit vor der Monomerezugabe.

Tabelle I

| | | | | |
|---------------------------|---------------|----------------|---------------|----------------|
| mg (Units) Glucoseoxidase | 8,5 mg (1000) | 6,375 mg (750) | 4,25 mg (500) | 2,125 mg (250) |
| mg FeCl_2 | 100 mg | 75 mg | 50 mg | 25 mg |
| Ausbeute (%) | (63,68 %) | (51,57 %) | (56,84 %) | (90,26 %) |
| Zeit bis zur Gelierung | <1 sec. | <1 sec. | 1 sec. | 1 sec. |

Bei der Blindprobe ohne Enzym wurde kein Umsatz (keine Gelierung) festgestellt.

Beispiel 17:

Die in der nachfolgenden Tabelle II angegebene Menge 2-Hydroxyethylacrylat wird mit 10 ml Wasser versetzt. 0,3 g Glucose und 0,212 mg (25 Units) Glucoseoxidase werden zugesetzt. Nach 10 min. "Vorlauf" werden 25 mg FeCl_2 zum Reaktionsgemisch gegeben und die Zeit bis zur Vernetzung gemessen.

Tabelle II

| | | | | |
|------------------------|-----------------|------------------|------------------|----------------|
| g Monomer | 3,8 g (27 Gew%) | 4,28 g (30 Gew%) | 6,67 g (40 Gew%) | 10 g (50 Gew%) |
| Zeit bis zur Gelierung | 6 sec. | 7 sec. | ca. 10 min. | ca. 50 min. |

Beispiel 18:

3,8 g (0,033 mol) Hydroxyethylacrylat werden mit 10 ml Wasser, 0,3 g D-Glucose und den in der Tab. III angegebenen Mengen D-Glucoseoxidase versetzt. Nach dem in Tab. III angegebenen "Vorlauf" werden 100 mg $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ zum Reaktionsgemisch gegeben. Die Zeit bis zur Gelierung wurde gemessen.

Tabelle III

| | | | | | | | |
|------------------------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| mg Glucoseoxidase | 14 | 7 | 2 | 1 | 0,5 | 0,5 | 0,2 |
| "Vorlaufzeit" | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 45 min | 60 min |
| Zeit bis zur Gelierung | <1 sec. | <1 sec. | 1 sec. | 2 sec. | -) | 2 sec. | 3 sec. |

) keine Gelierung in 24 Stunden; lediglich Viskositätsanstieg

Beispiel 19:

3,8 g (0,33 mol) Hydroxyethylacrylat werden mit 10 ml Wasser, 0,3 g Glucose und 10 mg Glucoseoxidase versetzt. Nach 20 min "Vorlauf" werden die nachstehend genannten Mengen $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ zum Reaktionsgemisch gegeben. Die Zeit bis zur Gelierung wird gemessen.

Tabelle IV

| | | | | | | | | |
|--|---------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|-----|
| mg $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ | 100 | 50 | 30 | 10 | 5 | 2 | 1 | 0,5 |
| Zeit bis zur Gelierung | <1 sec. | 1 sec. | 2 sec. | 3 sec. | 5 sec. | 12 sec. | 40 sec. | 4 h |

Beispiel 20:

3,8 g (0,033 mol) Hydroxyethylacrylat werden mit 10 ml Wasser, den nachstehenden Mengen Glucose und 10 mg Glucoseoxidase versetzt. Nach 10 min "Vorlauf" werden 100 mg $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ zum Reaktionsgemisch zugesetzt. Die Zeit bis zur Gelierung wird gemessen

Tabelle V

| | | | | | | | |
|------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|----|----|
| mg Glucose | 300 | 200 | 100 | 50 | 20 | 15 | 10 |
| Zeit bis zur Gelierung | <1 sec. | 2 sec. | 2 sec. | 2 sec. | 4 sec. | -) | - |

) keine Gelierung in 24 Stunden, lediglich leichter Viskositätsanstieg

Beispiel 21:

3,8 g Hydroxyethylacrylat, 0,3 g Glucose, 10 mg Glucoseoxidase und 10 ml auf nachstehende Temperaturen temperiertes Wasser werden 10 min bei der genannten Temperatur gerührt. Dann werden 100 mg $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ zugesetzt.

Tabelle VI

| Temperatur (°C) | +5 | +20 | +40 | +60 | +80 |
|-----------------|----|-----|-----|-----|------|
| Polymerisation | ja | ja | ja | ja | nein |

Beispiel 22:

3,8 g Hydroxyethylacrylat, 0,3 g Glucose, 10 mg Glucoseoxidase und 10 ml Wasser werden 10 min bei 20 °C gerührt, dann auf nachstehend genannte Temperaturen gebracht und anschließend mit 100 mg $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ versetzt.

Tabelle VII

| Temperature (°C) | +5 | +20 | +40 | +60 | +80 |
|------------------|----|-----|-----|-----|-----|
| Polymerisation | ja | ja | ja | ja | ja |

Tabelle VIII

| Beispiel | Monomerenmischung | Emulgator | Reduktionsmittel |
|------------------|---|--|---|
| 5 | 4,0 g Hydroxyethylmethacrylat | | - 100 mg $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 6 | 4,0 g Butandiolmonoacrylat | | - " " |
| 7 | 4,0 g Diacetonacrylamid | | - " " |
| 8 ^{*)} | 2,4 g Acrylsäure | | - 90 mg Ascorbinsäure |
| 9 ^{*)} | 2,9 g Methacrylsäure | | - 90 " " |
| 10 | 3,0 g Ethylacrylat | 150 mg X | 100 mg $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 11 | 3,0 g Methylmethacrylat | | " " " |
| 12 | 3,0 g Butylacrylat | | " " " |
| 13 | 3,4 g Hydroxyethylmethacrylat + 0,9 g Hydroxyethylacrylat | | - " " |
| 14 | 3,0 g N-Vinylpyrrolidon | | - 100 mg $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 15 ^{*)} | + 0,8 g Hydroxyethylacrylat 0,7 g Hydroxyethylacrylat + 0,3 g Acrylsäure + 1,2 g Ethylacrylat + 1,2 g Methylmethacrylat + 0,7 g Butylacrylat | 100 mg X X: nichtionischer Emulgator auf Basis eines ethoxylierten Sorbit-Derivates | 90 mg Ascorbinsäure |

^{*)} Bei den Beispielen 8, 9, 15 wird die Monomerenmischung erst nach der Rührphase unmittelbar vor Zugabe der Ascorbinsäure zugesetzt.

Ansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von radikalisch polymerisierbaren, in wäßrigen, gegebenenfalls lösungsmittelhaltigen Systemen gelösten oder dispergierten Monomeren, unter Verwendung
5 eines Radikalinitiators, dadurch gekennzeichnet, daß der Radikalinitiator in dem Polymerisationssystem in situ durch Zusatz eines Peroxid erzeugenden Enzyms und eines oder mehrerer Enzymsubstrate in Gegenwart von Sauerstoff, und Zersetzung des erzeugten Peroxids unter Radikalbildung, hergestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Peroxid erzeugendes Enzym eine
Oxidase eingesetzt wird.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Enzym/Enzymsubstrat-Gemisch Glucoseoxidase/Glucose verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzung des erzeugten Peroxids durch Zusatz eines Reduktionsmittels erfolgt.
5. Verwendung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von
15 Beschichtungen.

20

25

30

35

40

45

50

55



Eur päisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 321 872 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88121074.4

(51) Int. Cl.⁵: C08F 4/32, C09D 3/74

(22) Anmeldetag: 16.12.88

(30) Priorität: 19.12.87 DE 3743198

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.06.89 Patentblatt 89/26

(94) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

(96) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 20.03.91 Patentblatt 91/12

(71) Anmelder: Herberts Gesellschaft mit
beschränkter Haftung
Christbusch 25
W-5600 Wuppertal 2(DE)

(72) Erfinder: Ritter, Helmut, Prof.Dr.Dipl.-Chem.
Rotdornweg 37
W-5600 Wuppertal 1(DE)

(74) Vertreter: Türk, Gille, Hrabal
Brucknerstrasse 20
W-4000 Düsseldorf 13(DE)

(54) Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von radikalisch polymerisierbaren, in wässrigen Systemen gelösten oder dispergierten Monomeren unter Verwendung eines Radikalinitiators.

(57) Die Initiierung der Polymerisation oder Copolymerisation radikalisch polymerisierbarer Monomere erfolgt bisher unter Verwendung verschiedener Peroxide, deren Lagerung gefährlich sein kann; außerdem muß die Initiierung unter Ausschluß von Luft-sauerstoff erfolgen. Das neue Verfahren soll ungefährlich und in Anwesenheit von Sauerstoff durchführbar sein.

Die Polymerisation oder Copolymerisation erfolgt in wässrigen, gegebenenfalls lösungsmittelhaltigen Systemen unter Verwendung eines Radikalinitiators der in dem Polymerisationssystem in situ durch Zusatz eines Peroxid erzeugenden Enzyms und eines oder mehrerer Enzymsubstrate in Gegenwart von Sauerstoff und Zersetzung des dabei erzeugten Peroxids unter Radikalbildung hergestellt wird.

Herstellung von Beschichtungen.

EP 0 321 872 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 12 1074

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|--|-----------------------------|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
| D,Y | EP-A-0 126 394 (PHILLIPS PETROLEUM CO.) * Seite 2, Zeilen 13-23 * - - - | 1-4 | C 08 F 4/32 C 09 D 3/74 |
| Y | HOUBEN-WEYL: "Methoden der Organische Chemie, Makromolekulare Stoffe", Band 14, Teil 1, G. Thieme Verlag, Stuttgart, DE * Seiten 264-265 * - - - | 1-4 | |
| A | FR-A-9 237 12 (E.I. DU PONT DE NEMOURS) * Das ganze Dokument * - - - | 4 | |
| A | FR-A-8 992 24 (I.G. FARBENINDUSTRIE AG) * Das ganze Dokument * - - - - - | 4 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 08 F |
| Recherchenort | | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer |
| Den Haag | | 10 Dezember 90 | ANDRIOLLO G.R. |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | |

(19) European Patent Office

(11) Publication Number: **EP 0 321 872A2**

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(21) Application Number: 88121074.4

(51) Int. Cl.⁴: C08F 4/32, C09D 3/74

(22) Application Date: 16 Dec. 88

(30) Priority: 19 Dec. 87 DE 3743198

(43) Publication Date of the Application:
28 Jun. 89 Patent Bulletin 89/26

(84) Named Contracting States:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

(71) Applicant: Herbert Gesellschaft mit
beschränkter Haftung
Christbusch 25
D-5600 Wuppertal 2 (DE)

(72) Inventor: Ritter, Helmut, Prof. Dr. Dipl.-Chem.
Rotdornweg 37
D-5600 Wuppertal 1 (DE)

(74) Representative: Türk, Gille, Hrabel
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)

54 Process for the polymerization or copolymerization of freeradical polymerizable monomers dissolved or dispersal in aqueous solutions by using a freeradical initiator.

57 Until now, the initiation of the polymerization or copolymerization of free-radical polymerizable monomers took place by using various peroxides, the storage of which may be dangerous; the initiation must furthermore take place under exclusion of atmospheric oxygen. The new process shall be safe and possible to be performed in the presence of oxygen.

The polymerization or copolymerization takes place in aqueous systems, possibly comprising solvents, by using a free-radical initiator which is produced in situ in the polymerization system though the addition of an enzyme forming a peroxide and of one ore more enzyme substrates in the presence of oxygen and decomposition of the thus formed peroxide under the formation of free radicals.

Preparation of coatings.

Process for the polymerization or copolymerization of freeradical polymerizable monomers dissolved or dispersed in aqueous solutions by using a freeradical initiator

The subject matter of the invention is a process for the polymerization or copolymerization of free-radical polymerizable monomers dissolved or dispersed (in particular emulsified) in aqueous solutions by using an enzyme producing peroxide to form the free-radical initiator in situ.

The initiation of the free-radical polymerization usually takes place by using various peroxide derivatives, thermally stable azo-compounds and photoinitiators. The initiators are described in detail, e.g., in Houben Weyl (Vol. 14/1, 1961). In order to accelerate the start reactions, the peroxides are used in combination with suitable reduction agents, like metal salts or amines.

Even though the peroxide initiator systems known until now give good results, disadvantages nevertheless exist, the elimination of which is desirable. During the preparation and fabrication of peroxide initiators one must thus be attentive to the danger of explosion, where appropriate precautionary measures are to be observed. Inorganic peroxides must also be stored separately from organic compounds, as a contact may lead to dangerous reactions. A further disadvantage of the known initiator systems is the necessity for utilizing inert gas or appropriately high amounts of initiator in order to remove disturbing atmospheric oxygen.

In EP 126 394, aromatic hydroxy and amino compounds which have a solubility in water of at least 0.01 mg/l are oxidized to appropriate oligomers through the addition of peroxidases and of equimolar amounts of hydrogen peroxide, as is also described by J.S. Dordick, Michael A. Marlette and Alexander Klibanov, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 30 (1987, p. 32, column 1, line 25-32). Out of the hydrogen peroxide the peroxidase forms molecular oxygen, but no [free] radicals. Compounds of this kind are not suitable for the production of non-yellowing polymers of a high molecular weight. In the *Polymer Journal*, Vol. 13 (1981), no. 1, page 7-12 and *Journal Macromol. Sci.-Chem.*, A 12 (10) (1978, p. 1523-1547), T. Ouchi and coworkers describe vinyl polymerizations with special enzymes which are not peroxide-forming enzymes, which are activated with copper-II ions and urea compounds at temperatures of approx.

85°C, but do not achieve a large degree of conversion and may be used safely in the presence of oxygen.

The object of the present invention consisted in making available an initiator system which does not comprise the disadvantages of the previous initiator systems and may be used safely in the presence of oxygen.

The means to attain the object were surprisingly in the use as initiator system of an enzyme forming a suitable peroxide together with one or more substrates and in the decomposition of the peroxide through a reducing agent.

Enzymes suitable within the meaning of the invention are those which together with a suitable substrate comprising a CHOH group form peroxide, preferably hydrogen peroxide by reaction with oxygen, preferably atmospheric oxygen. Oxidases like, for example, lactate oxidase, galactose oxidase, L-2-hydroxy-acid-oxidase, glucose oxidase, glycolate oxidase, hexose oxidase, gulonolactone oxidase, L-sorbose oxidase or pyridoxol-4-oxidase. According to the invention, the enzymes are used by themselves or as mixture in combination with a substrate suitable for the respective enzyme.

Substances, for example, from the following groups are suitable as substrates:

- a) hydroxycarboxylic acids, like hydroxyacetic acid, lactic acid or hydroxybutyric acid;
- b) sugar and sugar derivatives, like galactose, glucose, glycoside, acetylated glucose or galactose, disaccharides, trisaccharides, polysaccharides, sorbite, glycolate, L-gulano- γ -lactone, L-sorbose or pyridoxol;
- c) aminoacids, like glycine, alanine, methionine, lysine or cysteine, moreover peptides or glycoproteins.

Alcohol oxidase is a further enzyme that may be used. This is used in particular with alcohols, like methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol, allyl alcohol, benzyl alcohol, ethylene glycol or butyl glycol.

A peroxide, in particular hydrogen peroxide is formed in the process according to the invention through the addition in the presence of oxygen of enzyme and enzyme substrate to the system to be polymerized. In order to be able to make use of this peroxide as free-radical initiator, a suitable free-radical dissociation is initiated following its formation.

This is possible, for example, through the addition of effective amounts of reducing agent. Suitable examples for this are:

- a) water-soluble metal salts in their low valency levels, like iron-II or cobalt-II or copper-I salts, e.g., iron-II-chloride,
- b) reducing nitrogen compounds like hydroxylamine, hydrazine and their derivatives like, e.g., sodium-hydrazomethane-disulfonate, but also amines like, for example, N,N-diethyl aniline, N,N-dimethyl aniline, N-phenyl diethanol amine or trihexyl amine,
- c) compounds comprising sulfur like, for example, sulfur dioxide, sulfite, hydrogen sulfite, disulfite, dithionite, sulfoxylate, formamidine sulfonic acid, hydrogen sulfide, mercaptanes, thiophenols and their salts, but also Na-hypophoshite,
- d) organic reducing compounds like the kind with the endiol group, for example, ascorbic acid, dihydroxymaleic acid, but also organic sulfinic acid.

The vinyl polymerization preferably takes place in [an] aqueous solution or in a dispersion, e.g., in an emulsion (oil in water or water in oil). The emulsion is preferably oil in water. The solvent is preferably water which may possibly further comprise an organic solvent soluble in water, like dimethyl sulfoxide, dimethyl formamide, tetrahydrofuran, alcohols or alcohol ether soluble in water, like methanol, ethanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, tert.-butanol, ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monobutylether, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol dimethyl ether or acetone.

Practically all free-radical polymerizable monomers may be used as ethylenically unsaturated monomers, but where the usual limitations which are given by the Q and e-schemes according to Alfrey and Price or the copolymerization parameters hold true for the copolymerization. (cf., e.g., Brandrup and Immergut, Polymer Handbook, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, 1975).

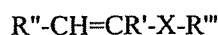
Preferred are the kind of unsaturated compounds, e.g., acrylic compounds, the solubility of which in water is at least 0.1 g per 100 g of water, preferably at least 1 g per 100 g of water by itself or in a mixture. Monomers with a poorer solubility in water are preferably used in a mixture with water-soluble monomers or under the addition of

anionic, cationic or non-ionic emulsifiers. Suitable unsaturated vinyl compounds are, for example,

a) α , β -unsaturated mono and dicarboxylic acids, like maleic acid, fumaric acid, acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid,

b) α , β -unsaturated carboxamides like maleic [acid] diamide, maleic acid monoamide, fumaric acid diamide, acrylamide, methacrylamide, itaconamide and their reaction products with formaldehyde, possibly also the corresponding ethers of low monoalcohols like, e.g., methanol, but also diacetone-acrylamide or methylacrylamidoglycolate methyl ether, as well as cyclic imides like maleinimide and N-substituted maleinimide, e.g., N-phenyl-maleinimide,

c) monomers that can be incorporated by polymerization, comprising hydroxyl groups, which in addition to a polymerizable, ethylenically unsaturated group further comprise at least one hydroxyl group on a hydrocarbon skeleton. [These] are primarily unsaturated esterification products with the general formula



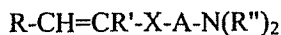
where $R' = -H$ or $-C_nH_{2n+1}$;

$R'' = R'$ or $-CXCC_nH_{2n+1}$ $R''' =$ a linear or branched C_{1-6} alkyl group with 1-3 OH groups, and $X = -COO-$ or $-CONH-$,

where $n = 1$ to 6, preferably 1.

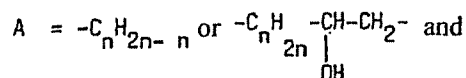
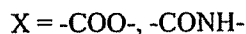
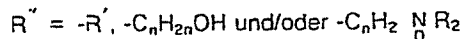
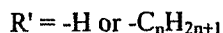
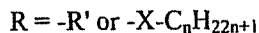
Particularly suitable are hydroxyalkyl (meth)acrylates like β -hydroxyethyl acrylate, β -hydroxypropyl methacrylate, 1,4-butane diol-4-monoacrylate, propylene glycol monoacrylate, 2,3-dihydroxypropyl methacrylate, pentaerythrite monomethacrylate, polypropylene glycol monoacrylate or also fumaric acid-dihydroxyalkyl ester, the linear, branched or cyclic alkyl group of which comprises 2 to 20 carbon atoms. By N-hydroxyalkyl(meth)acrylamides or N-hydroxyalkyl-fumaric-acid-monomides or diamides like N-hydroxyethyl acrylamide or N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide may also be used. Especially elastic properties may be achieved by using a reaction product of hydroxyalkyl-(meth)acrylate with ϵ -caprolactone.

d) monomers comprising amino groups are monomers of the general formula



where

Translator: Andrea-Ingrid Schneider, 715-549-5734 (German #380/2002) aischneider@worldnet.att.net



$n = 1$ to 8 , preferably 1 to 3 .

N-dialkyl or N-monoalkyl aminoalkyl(meth)acrylate like, for example, N-diethylaminoethyl methacrylate or N-tert.-butylaminoethyl acrylate or the corresponding N-alkanol compounds, N-dialkyl or N-monoalkylaminoalkyl(meth)acrylamide like, for example, N-dimethylaminoethyl acrylamide or the corresponding N-alkanol compounds and/or vinyl group-containing heterocyclic compounds with one or more basic nitrogen atoms like, for example, N-vinyl imidazole, are examples of unsaturated monomers comprising N-groups.

e) free-radical polymerizable monomers which comprise no additional reactive groups, the selection of which may be made as a function of the mechanical properties of the film and of the compatibility of the resin combination used thereby. Alkyl acrylates, alkyl methacrylates, alkyl maleate or dialkyl fumarates are used, whereby the alkyl residues consist of 1 to 20 carbon atoms and are arranged in a linear or branched aliphatic chain and/or as cycloaliphatic and/or (alkyl)aromatic residues. "Hard" monomers with a high glass transition temperature in the polymer are, for example, monomers of the vinyl-aromatic type like styrene, α -substituted styrenes like α -methyl styrene, o-, m- and p-alkyl styrenes like vinyl toluene or p-tert. butyl styrene, halogenated vinyl benzenes like o- or p-chlorostyrene, methacrylate with a short chain, like methylmethacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, butyl methacrylate, cyclohexylmethacrylate, isobornyl-methacrylate, dihydrodicyclopentadienyl methacrylate, (meth)acrylamide and/or also (meth)acrylonitrile. On the other hand, "soft" monomers are acrylates with a long alcohol chain like n-butylacrylate, isobutylacrylate, tert. butylacrylate, 2-ethylhexyl acrylate and/or laurylacrylate. Unsaturated ethers like ethoxyethyl methacrylate or tetrahydrofurfuryl acrylate may also be used.

Translator: Andrea-Ingrid Schneider, 715-549-5734 (German #380/2002) aischnneider@worldnet.att.net

Monomers of the vinyl type, preferably vinyl esters of α -branched monocarboxylic esters, especially [the vinyl ester of the versatic acid or also N-vinyl pyrrolidone, may also be incorporated by polymerization if suitable reaction conditions and reaction comonomers are being selected.

The vinyl monomers may be used by themselves or else also combined for the production of copolymers. On top of that one may possibly use also bifunctional comonomers like methylene-bis-acrylamide or oligoethylene glycol-bis-acrylamide, as cross-linking agents in amounts of 0.1 to 30 wt.%, preferably 1-5 wt.%, in relation to the total amount of monomer.

The monomers to be polymerized are mixed well, by stirring if needed, with the catalytic amount of the enzyme and the required amount of the appropriate enzyme substrate. The lower limit lies at 1 unit per 10 g of monomer. Concentrations selected with preference lie between 50 units and 1000 units per 10 g. One enzyme unit (unit) is the amount of enzyme which catalyzes the reaction of one micromol of substrate per minute under standard conditions (e.g., 25°C and a pH-value of 7 for glucose oxidase). The amount of substrate is dependent on the respective enzyme and the special nature of the substrate. About 0.2 to 15 wt.% of enzyme substrate with respect to the monomers is used in general, preferably about 0.5 to 10 wt.%. At temperatures of 5-60°C, preferably 20-40°C for lower enzyme concentrations, oxygen must be stirred into the reaction material for a longer period so as to form the amount of hydrogen peroxide necessary for the polymerization reaction. The monomer concentration in the solutions or emulsions is preferably up to 60 wt.%, preferably 10-50 wt.% or especially preferred 25-40 wt.%.

The monomers may alternatively be added during or following the completed enzymatic reaction, where one must take care that the pH-value does not change.

Following the addition of enzyme and enzyme substrate, the polymerization starts when the reaction is accelerated by reducing agents alone or in mixture. The reducing agent may be mixed into the reaction medium directly with the enzyme and the enzyme substrate or preferably after the enzyme and enzyme substrate are added. For this one uses, for example, a solution of the reducing agent in the reaction medium or one of its components. In order to achieve a coating it is also possible to spray a solution of the reducing agent onto the fluid layer to be polymerized.

The amount of reducing agent to be used is dependent on its nature. It must effectively decompose the peroxide, e.g., hydrogen peroxide, formed in the reaction medium by forming free radicals. The concentration is about 0.001 to 10 wt.%, preferably 0.01 to 5 wt.%. One strives for an amount as low as possible. Following the addition of the reducing agent, the reaction material cures at room temperature usually within a few seconds to several hours as a function of the concentration.

Other additives may further be present in the reaction mixture. UV-protection agent, dyes, inorganic or organic pigments, silicone oil, surfactants, fungicides, bactericides, fillers like chalk, kaolin, silicates, carbon black or metal particles.

The polymers formed, e.g., coatings, may further be cured, especially if one started out with vinyl monomers with additional groups that may be crosslinked/condensed or polymerized, e.g., by increasing the temperature or baking-in, e.g., of N-methylol acrylamide.

The free-radical vinyl polymerization following the creation of the initiator under enzymatic participation may be used according to the invention preferably for the coating of metallic or non-metallic bodies; the preparation of microgels for the coatings industry or gel substances for the dental field, for the preparation of molding compounds or impressions, e.g., of archeological finds or biological formulations, for the production of art objects and for the preparation of culture media for the cultivation of micro-organisms like bacteria or fungi are further areas of application. The polymerization initiated according to the invention has the advantage that through the presence of atmospheric oxygen it is initiated at low temperatures and avoids the utilization of dangerous and environmentally harmful initiators.

The invention is explained more closely in the following examples.

D glucose was always used as glucose.

Example 1:

2.4 g acrylamide and 0.3 g glucose are dissolved in 10 ml water, then reacted with 14 mg glucose oxidase and stirred for 10 min. 100 mg of FeCl_2 are finally added to the reaction mixture at 20°C and the resulting polymer is precipitated after 15 min. from acetone. Polyacrylamide yield: 40%.

Example 2:

3.8 g 2-hydroxyethyl acrylate and 0.3 g glucose are dissolved in 10 ml water, reacted with 14 mg glucose oxidase and stirred for 15 min. at 20°C. A strong increase in viscosity starts immediately after the addition of 100 mg of FeCl₂. Following a polymerization period of 15 minutes, the cross-linked polymer is isolated by washing with acetone. Polyhydroxyethyl acrylate yield: 55%.

Example 3:

1.7 g acrylamide and 1.6 g 2-dimethylaminoethyl methacrylate are dissolved in 10 ml water, reacted with 0.3 g and 14 mg glucose oxidase and stirred for 15 min. at 20°C. 100 mg FeCl₂ are then added and after 24 hours the copolymer is precipitated from acetone. Copolymer yield: 30%.

Example 4:

10 ml water are reacted at room temperature (22°C) with the monomers indicated in the following, 300 mg glucose and 14 mg (approx. 500 units) glucose oxidase and stirred for 5 min. 100 mg FeCl₂ are then added. After 15 min., the polymer is precipitated in methanol and dried to constant weight.

| Monomer (0.033 mol each) | | Yield |
|--|--------|--------|
| Acrylamide | 2.4 g | 37.5 % |
| 2-hydroxyethylacrylate | 3.82 g | 55 % |
| 2-dimethylamino-ethyl-methacrylate | 5.19 g | 11 % |
| Acrylamide/2-dimethylaminoethyl-methacrylate in the ratio: | | |
| 9:1 | | 4 % |
| 8:2 | | 9 % |
| 7:3 | | 28 % |

Example 5-15:

The monomers and monomer mixtures indicated in Table VIII were polymerized or copolymerized in analogy to the examples 1-4. In the Examples 5 through 12 one obtained homopolymerized¹, copolymers in the examples 13 through 15.

¹ sic. homopolymers or homopolymerized polymers must have been intended

Comparison Example:

One worked as in Example 2, but added 85 mg $\text{CuCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ in place of the 100 mg FeCl_2 .

Example 16:

3.8 g (0.033 mol) 2-hydroxyethyl-acrylate are reacted with 10 ml water, 0.3 g glucose and the amounts of D-glucose oxidase given in Table I. After 10 min of "pre-run"² one adds to the reaction mixture the following amounts of FeCl_2 . 10 min. later the gelled product is combined with 250 ml acetone in order to wash out water and possibly present monomer. Under pre-run period one understands the time prior to the monomer addition necessary for the formation of the H_2O_2 .

Table I

| | | | | |
|----------------------------|---------------|----------------|---------------|----------------|
| mg (units) glucose oxidase | 8.5 mg (1000) | 8.375 mg (750) | 4.25 mg (500) | 2.125 mg (250) |
| mg FeCl_2 | 100 mg | 75 mg | 50 mg | 25 mg |
| Yield (%) | (63.68 %) | (51.57 %) | (56.84 %) | (90.26 %) |
| Time until gelling | <1 sec. | <1 sec. | 1 sec. | 1 sec. |

No reaction (no gelling) was detected with the blank test without enzyme.

Example 17:

The amount of 2-hydroxyethyl acrylate indicated in the following table II is mixed with 10 ml water, 0.3 g glucose and 0.212 mg (25 units) glucose oxidase are added. 25 mg FeCl_2 are added to the reaction mixture after 10 min. "pre-run" and the time is measured until the crosslinking.

Table II

| | | | | |
|--------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|
| g monomer | 3.8 g (27 wt.%) | 4.28 g (30 wt.%) | 6.67 g (40 wt.%) | 10 g (50 wt.%) |
| Time until gelling | 6 sec. | 7 sec. | approx. 10 min. | approx. 50 min. |

Example 18:

Added to 3.8 g (0.033 mol) hydroxyethyl acrylate are 10 ml water, 0.3 g D-glucose and the amounts of D-glucose oxidase indicated in Tab. III. 100 mg $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ are

² literal translation

added to the reaction mixture following the "pre-run" given in Tab. III. Measured was the time up to the gelling.

Table III

| | | | | | | | |
|--------------------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| mg glucose oxidase | 14 | 7 | 2 | 1 | 0.5 | 0.5 | 0.2 |
| "pre-run period" | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 45 min | 60 min |
| Time until gelling | <1 sec. | <1 sec. | 1 sec. | 2 sec. | -*) | 2 sec. | 3 sec. |

*) in 24 hours no gelling; merely an increase in viscosity

Example 19:

Added to 3.8 g (0.33 mol) hydroxyethyl acrylate are 10 ml water, 0.3 g glucose and 10 mg glucose oxidase. The amounts of $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ indicated in the following are added to the reaction mixture after 20 min of "pre-run". The time up to the gelling is measured.

Table IV

| | | | | | | | | |
|--|---------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|-----|
| mg $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ | 100 | 50 | 30 | 10 | 5 | 2 | 1 | 0.5 |
| Time until gelling | <1 sec. | 1 sec. | 2 sec. | 3 sec. | 5 sec. | 12 sec. | 40 sec. | 4 h |

Example 20:

Added to 3.8 g (0.033 mol) hydroxyethyl acrylate are 10 ml water, the following amounts of glucose and 10 mg glucose oxidase. 100 mg of $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ are added to the reaction mixture after 10 min of "pre-run". The time up to the gelling is measured.

Table V

| | | | | | | | |
|--------------------|---------|--------|--------|--------|--------|-----|----|
| mg glucose | 300 | 200 | 100 | 50 | 20 | 15 | 10 |
| Time until gelling | <1 sec. | 2 sec. | 2 sec. | 2 sec. | 4 sec. | -*) | - |

*) in 24 hours no gelling; merely an increase in viscosity

Example 21:

3.8 g hydroxyethyl acrylate, 0.3 g glucose, 10 mg glucose oxidase and 10 ml water thermostated to the following temperatures are stirred for 10 min at the temperature mentioned. 100 mg $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ are then added.

Table VI

| | | | | | |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Temperature (°C) | +5 | +20 | +40 | +60 | +80 |
| Polymerization | yes | yes | yes | yes | no |

Translator: Andrea-Ingrid Schneider, 715-549-5734 (German #380/2002) aischneider@worldnet.att.net

Example 22:

3.8 g hydroxyethyl acrylate, 0.3 g glucose, 10 mg glucose oxidase and 10 ml water are stirred for 10 min at 20°C, then brought to the temperatures mentioned and 100 mg $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ are then added.

Table VII

| Temperature (°C) | +5 | +20 | +40 | +60 | +80 |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Polymerization | yes | yes | yes | yes | yes |

Table VII

| Example | Monomer mixture | Emulsifier | Reducing agent |
|------------------|---------------------------------|--|--|
| 5 | 4.0 g hydroxyethyl methacrylate | - | 100 mg $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ |
| 6 | 4.0 g butane diol monoacrylate | - | " " |
| 7 | 4.0 g diacetone acrylamide | - | " " |
| 8 ^{*)} | 2.4 g acrylic acid | - | 90 mg ascorbic acid |
| 9 ^{*)} | 2.9 g methacrylic acid | - | 90 " " |
| 10 | 3.0 g ethyl acrylate | 150 mg x | 100 mg $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ |
| 11 | 3.0 g methyl methacrylate | " | " " |
| 12 | 3.0 g butyl acrylate | " | " " |
| 13 | 3.4 g hydroxyethyl methacrylate | - | " " |
| | + 0.9 g hydroxyethyl acrylate | | |
| 14 | 3.0 g N-vinyl pyrrolidone | - | 100 mg $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ |
| | + 0.8 g hydroxyethyl acrylate | | |
| 15 ^{*)} | 0.7 g hydroxyethyl acrylate | 100 mg x | 90 mg ascorbic acid |
| | + 0.3 g acrylic acid | | |
| | + 1.2 g ethyl acrylate | | |
| | | x: non-ionic emulsifier on the basis of an ethoxylated sorbite derivatives | |
| | + 1.2 g methylmethacrylate | | |
| | + 0.7 g butyl acrylate | | |

^{*)} The monomer mixture in the Examples 8, 9, 15 is added only after the stirring phase, directly prior to the addition of ascorbic acid.

Claims

1. Process for the polymerization or copolymerization of free-radical polymerizable monomers dissolved or dispersed in aqueous solutions possibly comprising solvents, while using free-radical initiators, **characterized in that** the free-radical initiator in the polymerization system is produced in situ in the polymerization system through the addition of an enzyme forming a peroxide and of one or more enzyme substrates in the presence of oxygen and decomposition of the thus formed peroxide under the formation of free radicals.

2. Process according to claim 1, characterized in that an oxidase is used as a peroxide-forming enzyme.

3. Process according to claim 1 or 2, characterized in that glucose oxidase/glucose is used as the enzyme/enzyme substrate mixture.

4. Process according to claim 1, 2 or 3, characterized in that the dissociation of the created peroxide occurs through the addition of a reducing agent.

5. Utilization of the process according to one of the preceding claims for the production of coatings.

(19) European Patent Office

(11) Publication Number: **EP 0 321 872A3**

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(21) Application Number: 88121074.4

(51) Int. Cl.⁴: C08F 4/32, C09D 3/74

(22) Application Date: 16 Dec. 88

(30) Priority: 19 Dec. 87 DE 3743198

(43) Publication Date of the Application:
28 Jun. 89 Patent Bulletin 89/26

(84) Named Contracting States:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

(71) Applicant: **Herbert Gesellschaft mit
beschränkter Haftung
Christbusch 25
D-5600 Wuppertal 2 (DE)**

(72) Inventor: **Ritter, Helmut, Prof. Dr. Dipl.-Chem.
Rotdornweg 37
D-5600 Wuppertal 1 (DE)**

(74) Representative: **Türk, Gille, Hrabel
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)**

54 Process for the polymerization or copolymerization of freeradical polymerizable monomers dissolved or dispersed in aqueous solutions by using a freeradical initiator.

57 Until now, the initiation of the polymerization or copolymerization of free-radical polymerizable monomers took place by using various peroxides, the storage of which may be dangerous; the initiation must furthermore take place under exclusion of atmospheric oxygen. The new process shall be safe and possible to be performed in the presence of oxygen.

The polymerization or copolymerization takes place in aqueous systems, possibly comprising solvents, by using a free-radical initiator which is produced in situ in the polymerization system though the addition of an enzyme forming a peroxide and of one or more enzyme substrates in the presence of oxygen and decomposition of the thus formed peroxide under the formation of free radicals.

Preparation of coatings.

European Research Report

Number of the Application

EP 88 12 1074

| Relevant Documents | | | |
|--|---|---|---|
| Category | Characteristics of the document with declaration, as required, of the pertinent parts | Related Claims | Classification of the Application (Int. Cl.5) |
| D,Y | EP-A-0 126 394 (PHILLIPS PETROLEUM CO.) * Page 2, Lines 13-23 * | 1-4 | C 08 F 4/32 C 09 D 3/74 |
| Y | HOUBEN-WEYL: " <i>Methoden der Organische Chemie, makromolekulare Stoffe</i> " ³ , Volume 14, Part 1, G. Thieme Verlag, , Stuttgart, DE * Pages 264-265 * | 1-4 | |
| A | FR-A-9 237 12 (E.I. DU PONT DE NEMOURS) * The entire document * | 4 | |
| A | FR-A-8 992 24 (I.G. FARBENINDUSTRIE AG) * The entire document * | 4 | |
| | | | Research Subject Area (Int. Cl.5) |
| | | | C 08 F |
| The research report under consideration was performed for all patent claims | | | |
| Research location Den Haag | | Date of completion of the research December 10, 1990 | Examiner ANDRIOLLO G.R.. |
| CATEGORIES OF THE NAMED DOCUMENTS: | | | |
| X: of special importance in itself Y: of special importance in relation to another publication in the same category A: technological background O: non-written revelation P: intermediate literature T: theories or principles on which the invention is based E: older patent document, that however was published simultaneously with or after the application date. D: document quoted in the application L: document quoted elsewhere &: member of the same patent family, corresponding document | | | |

³ Typographical error in the title; *Methods in Organic Chemistry, Macromolecular Substances*

Translator: Andrea-Ingrid Schneider, 715-549-5734 (German #380/2002) aischneider@worldnet.att.net